



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07017772 A**(43) Date of publication of application: **20.01.95**

(51) Int. Cl.

**C04B 35/64**  
**B32B 7/02**  
**B32B 27/00**  
**B32B 27/20**  
**B32B 31/04**  
**C08K 3/22**

(21) Application number: **05165502**(22) Date of filing: **05.07.93**(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **IKEGAMI YUKIHIRO**  
**MIZOBUCHI TSUKASA**

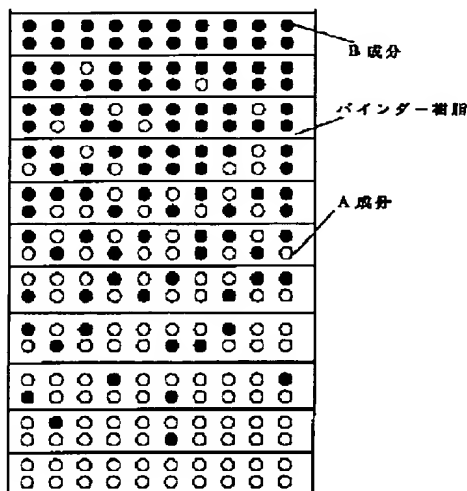
(54) **PRODUCTION OF MATERIAL WITH GRADIENT FUNCTION**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To efficiently produce the material with gradient function by mixing plural mixtures obtd. by mixing 2 kinds of fillers while varying the mixing ratios of them stepwise with a resin, forming a film, laminating formed films so that filler mixing ratios vary successively and sintering it.

**CONSTITUTION:** Plural filler mixtures are prepared by varying mixing ratios stepwise using 2 kinds of fillers A and B (e.g.,  $Al_2O_3$  and Ni) which gives gradient function.

Then respective filler mixtures are mixed and dispersed uniformly in an org. binder resin (e.g., methacrylics resin) separately to produce plural paste-like matters, then, respective paste-like matters are formed into a film-like matters by a screen printing. Then, respective films are laminated so that their filler mixing ratios vary successively, and the laminated matter is sintered to produce the material with gradient fncn. In this way, the material with gradient function as a super heat resistant material is produced efficiently in arbitrary gradient degree.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-17772

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/64				
B 3 2 B 7/02	1 0 5	7148-4F		
27/00		B 8413-4F		
		C 8413-4F		
			C 0 4 B 35/ 64	G
			審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願平5-165502

(22) 出願日 平成5年(1993)7月5日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 池上 幸弘

愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 溝淵 司

愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号

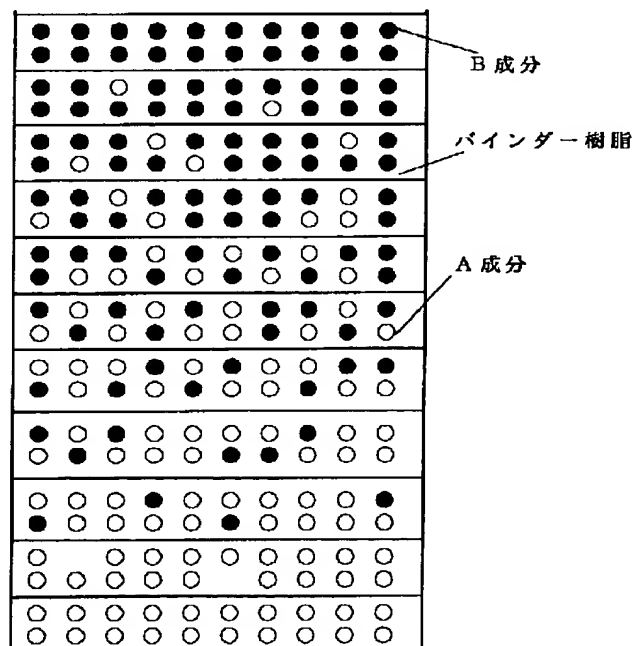
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

## (54) 【発明の名称】 傾斜機能材料の製造方法

## (57) 【要約】

【構成】段階的にフィラー含有比率を変化させて、有機バインダー樹脂にフィラーを均一混合分散させたペースト状物を作成し、スクリーン印刷法により、該ペースト状物を順次重ね印刷してフィルム状物を積層して、得られた傾斜構造積層体を焼成する。

【効果】任意の傾斜度合いで効率よく傾斜機能材料を得ることができる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】傾斜機能を発現させる少なくとも 2 種以上のフィラーの混合比率が異なるフィラー混合物と、有機バインダー樹脂とよりなるペースト状物をスクリーン印刷法により作成した 2 種以上のフィルムを、そのフィラー混合比率が順次変化するように積層した積層物を焼結し、傾斜機能構造体を得ることを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

【請求項 2】フィルム状物の有機バインダー樹脂含量が 50%以下であることを特徴とする請求項 1 記載の傾斜機能構造体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、傾斜機能材料を任意の傾斜度合いで効率よく製造する方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】傾斜機能材料は、有人宇宙往還機（以下、スペースプレーンと称す）を利用して宇宙と地上との間で人や物資の輸送を行うに際して、スペースプレーンが厳しい環境条件下に置かれた場合でもスペースプレーンがその内部に収納した人や物の安全を確保できる超耐熱材料を探し求める段階で生まれた。

【0003】これらの超耐熱材料に対する要求は過酷である。たとえば、スペースプレーンを宇宙と地上間を往還させる場合、機体外表面温度は 1800℃近くに達するため、機体内部を -253℃の液体窒素などの冷媒で冷却しなければならない。この場合、機体材料の厚さ方向には大きな温度差とそれによる熱応力が発生する。

【0004】そこで、スペースプレーンの外装材はこのような著しい外面と裏面との温度差と熱応力に耐えうる超耐熱材料で構成されることが必要であり、その 1 つとして傾斜機能材料の発想が生まれた。

【0005】代表的な傾斜機能材料の製造方法としては、①蒸着法、②粒子法、③溶射法、④燃焼合成法などが挙げられる。

【0006】①の蒸着法は、基材上に化学蒸着法を行うに際し、蒸着部に供給する 2 種の原料ガスの流量比を蒸着時間とともに連続的に変化させ、基材面上に傾斜構造層を形成する方法である。

【0007】②の粒子法は、2 種の粒径の異なるミクロン単位の微粒子の混合物の組成比を変えながら容器に詰め、焼結させるものや、組成比を変えた 2 種の粒径の異なる微粒子の混合物と有機バインダー樹脂とよりなる薄膜（以下、グリーンシートと称す）を作成し、それを積層して焼結することにより、粒径分布に傾斜構造を与えたものがある。

【0008】③の溶射法としては、プラズマ溶射法があり、1 個のプラズマガンから発生するプラズマジェット中に供給する 2 種の溶射剤の組成比を制御しながら投入

し、基材面に傾斜構造を形成するものや、2 台のプラズマガンを用いて 2 種の溶射剤の供給量をそれぞれ独立に制御して基材面上に傾斜構造を形成するものがある。

【0009】④の燃焼合成法としては、自己発熱反応法（SHS 法）により 2 種の原料粉末の混合物を、その混合比を変えながら積層し、その圧粉体を燃焼容器に封入して静水圧下で着火合成するものがある。

**【0010】**

【発明が解決しようとする課題】上記傾斜機能材料の製造方法において、①の蒸着法は傾斜機能材の形成に真空系が必要であるため大形部材の製造が困難である。また、厚膜の傾斜機能材料を製造するためには多大の時間が必要である。

【0011】③の溶射法は、金属表面へセラミックスを溶射する方法として利用されており、なかでもプラズマ溶射法は比較的複雑な形状の大形部材でも厚膜の傾斜機能層の形成が可能であるという特徴を有している。しかしながら、この溶射法で製造された傾斜機能膜は多数の気孔が内在するため、機械的強度が低いなど物性上問題がある。また、その製造には大型の設備が必要でありコストが高くなるという問題がある。

【0012】②の粒子法の中でも、グリーンシートを積層、焼結する方法は大形部材の製造に有効である。しかしながら、このグリーンシートは、ドクターブレード法により作られているため、厚さが数十ミクロン程度のものしか得られておらず、これより薄いグリーンシートを作るには、技術的な困難が伴う。

【0013】④の燃焼合成法の中の自己発熱反応法（SHS 法）は、基本的には固体粉末を原料として用いるため、原料粉末の混合組成を変化させながら積層して傾斜機能材形成用単体を作る技術が必要である。最近この単体を自動的に作れる装置が開発され、大形の傾斜機能材料を製造することが可能になったが、実用化にするには生産性の面で未だ問題がある。

【0014】本発明は、このような状況に鑑み任意の傾斜度合いで効率よく傾斜機能材料を製造する方法を提供することを目的とするものである。

**【0015】**

【課題を解決するための手段】本発明の要旨とするところは、傾斜機能を発現させる少なくとも 2 種以上のフィラーの混合比率が異なる粒子混合物と、有機バインダー樹脂とよりなる 2 種以上のバインダー組成物をスクリーン印刷法にて作成したフィルム状物を複数枚積層するに際し、積層したフィルム状物中の粒子比率が積層物の一面から他面に向かって順次変化するように積層したものを特徴とする傾斜機能材料の製造方法にある。

【0016】本発明を実施するに際して用いるフィラーの粒径としては、10μm以下のものが好ましい。粒径が 10μm を越えるフィラーを用いては、スクリーン印刷法にて膜厚 30μm 以下の膜厚の形成が難しく、また、

その積層体を焼結して得られる焼結体中の空孔率が高くなり、機械的強度などの物性の低下をまねき好ましくない。

【0017】本発明に用いられるフィラーとしては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、ジルコン ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ )、スピネル ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{W}$ 、ステンレス鋼などが挙げられる。

【0018】有機バインダー樹脂としては、焼成性に優れた樹脂でフィラーを均一に混合分散できるものであれば、特に限定されるものではない。有機バインダー樹脂の具体例としては、例えばセルロース系樹脂、ビニルアルコール系樹脂及びメタクリル系樹脂等が上げられるが、この中で焼成性の点でメタクリル系樹脂が好ましい。

【0019】有機バインダー樹脂とフィラーとからなるペースト状物をスクリーン印刷でフィルム状物にする場合、ペースト状物を有機溶剤にて希釈し、スクリーン印刷したのち有機溶剤を乾燥除去する方法を用いるのが望ましい。有機バインダー樹脂量としては、ペースト状物中に含まれるフィラーに対して重量比で50%以下であることが望ましい。

【0020】有機バインダー樹脂量が50%を越えて大きなペースト状物を用いて作ったフィルム状物の積層体を焼結したものは、焼結体中の空孔率が高くなり、機械的強度などの物性の低下をまねき好ましくない。

【0021】有機バインダー樹脂50%以下のペースト状物を用いてスクリーン印刷法によりフィルム状物を作り、その積層物を焼結して得た焼結体は空孔率が小さく、極めて機能性を発揮しやすい傾斜機能構造体とすることができるといふ大きな特徴を有している。すなわち、フィルム状物中のフィラー含有率を従来法に比べ、極めて大きくすることができる。

【0022】また、本発明を実施するに際しては、フィルム状物積層体を焼結するとき、高圧をかけるホットプレス法を用いることもできる。この方法を用いることもできる。この方法を用いることより空孔率の低い焼結体を得ることができる。

【0023】上記方法により得られたフィルム状物を積層して積層体を形成する際の積層順序は、本発明の目的を満足させるために必要な重ね方を選べば良い。

【0024】以下、図1に示した傾斜機能材料形成用フィルム積層物を例にして説明をする。2種類のフィラーをA、Bとした場合、第1層目は、 $A/B=10/0$

(重量比) からなるフィラーを有機バインダー樹脂に均一分散させたペースト状物により形成したフィルム状物である。第2層目は、 $A/B=9/1$  (重量比) からなるフィラーを有機バインダー樹脂に均一分散させたペースト状物により形成したフィルム状物である。

【0025】以下 $A/B=8/2$ 、 $7/3$ 、 $6/4$ 、 $5/5$ 、 $4/6$ 、 $3/7$ 、 $2/8$ 、 $1/9$ 、 $0/10$  (いずれも重量比) からなるフィラーを有機バインダー樹脂に均一分散させたペースト状物により、第3層目、第4層目、第5層目、第6層目、第7層目、第8層目、第9層目、第10層目、第11層目のフィルム状物を形成した順序を示したものである。

【0026】また、必要に応じてこれらのフィルム状物中には、焼結助剤、解こう剤、湿潤剤、可塑剤、保護コロイド剤、静電気防止剤、消泡剤、殺菌剤、キレート及び隠ペイ剤、界面活性剤などの添加剤を加えても良い。

【0027】フィルム膜厚は、スクリーン版及び印刷条件を変えることにより任意に制御することができる。したがって本方法を用いれば、任意の傾斜度合いの傾斜機能材料を得ることができる。

【0028】得られた傾斜機能材料の耐熱衝撃性を調べる方法としては、レーザー照射によるものが挙げられる。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明する。実施例中、部は重量部を示す。

【0030】粘度：25℃、E型粘度計（東京計器（株）製）で調整を行った。

耐熱衝撃性：YAGレーザー照射により、スポット径およそ2mmで行った。

【0031】〔実施例1〕

〈第1層目〉イソブチルメタクリレート99部、メタクリル酸1部、及びアゾイソブチロニトリル1.3部をブチルセロソルブ中にて80℃、10時間反応させた。得られたアクリル樹脂15部（固形分）に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 100部を分散、混練し、ブチルセロソルブにて粘度を1000cpsに調整しペースト状物を得た。次いで、得られたペースト状物をガラス板上に#200メッシュのスクリーン版により膜厚15μmにベタ印刷を行い、150℃で40分間乾燥し、フィルム状物を作成した。

【0032】〈第2層目〉アクリル樹脂15部（固形分）に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 90部、 $\text{Ni}$ 10部を分散、混練する以外は、第1層目と同様にしてペースト状物を得た。次いで、得られたペースト状物を第1層目のフィルム状物上に第1層目と同様にして重ね印刷、乾燥を行い、フィルム状物を作成した。

【0033】〈第3層目〉アクリル樹脂15部（固形分）に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 80部、 $\text{Ni}$ 20部を分散、混練する以外は、第1層目と同様にしてペースト状物を得た。次いで、得られたペースト状物を第2層目のフィルム状物上に第1層目と同様にして重ね印刷、乾燥を行い、フィルム状物を作成した。

【0034】〈第4層目〉アクリル樹脂15部（固形分）に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 70部、 $\text{Ni}$ 30部を分散、混練する以外は、第1層目と同様にしてペースト状物を得た。次

いで、得られたペースト状物を第3層目のフィルム状物上に第1層目と同様にして重ね印刷、乾燥を行い、フィルム状物を作成した。

【0035】〈第5層目〉アクリル樹脂15部（固形分）に、 $Al_2O_3$ 60部、Ni40部を分散、混練する以外は、第1層目と同様にしてペースト状物を得た。次いで、得られたペースト状物を第4層目のフィルム状物上に第1層目と同様にして重ね印刷、乾燥を行い、フィルム状物を作成した。

【0036】〈第6層目〉アクリル樹脂15部（固形分）に、 $Al_2O_3$ 50部、Ni50部を分散、混練する以外は、第1層目と同様にしてペースト状物を得た。次いで、得られたペースト状物を第5層目のフィルム状物上に第1層目と同様にして重ね印刷、乾燥を行い、フィルム状物を作成した。

【0037】〈第7層目〉アクリル樹脂15部（固形分）に、 $Al_2O_3$ 40部、Ni60部を分散、混練する以外は、第1層目と同様にしてペースト状物を得た。次いで、得られたペースト状物を第6層目のフィルム状物上に第1層目と同様にして重ね印刷、乾燥を行い、フィルム状物を作成した。

【0038】〈第8層目〉アクリル樹脂15部（固形分）に、 $Al_2O_3$ 30部、Ni70部を分散、混練する以外は、第1層目と同様にしてペースト状物を得た。次いで、得られたペースト状物を第7層目のフィルム状物上に第1層目と同様にして重ね印刷、乾燥を行い、フィルム状物を作成した。

【0039】〈第9層目〉アクリル樹脂15部（固形分）に、 $Al_2O_3$ 20部、Ni80部を分散、混練する以外は、第1層目と同様にしてペースト状物を得た。次いで、得られたペースト状物を第8層目のフィルム状物上に第1層目と同様にして重ね印刷、乾燥を行い、フィルム状物を作成した。

【0040】〈第10層目〉アクリル樹脂15部（固形分）に、 $Al_2O_3$ 10部、Ni90部を分散、混練する以外は、第1層目と同様にしてペースト状物を得た。次いで、得られたペースト状物を第9層目のフィルム状物上に第1層目と同様にして重ね印刷、乾燥を行い、フィルム状物を作成した。

【0041】〈第11層目〉アクリル樹脂15部（固形分）に、Ni100部を分散、混練する以外は、第1層目と同様にしてペースト状物を得た。次いで、得られた\*

\*ペースト状物を第10層目のフィルム状物上に重ね印刷、乾燥を行い、フィルム状物を作成した。このようにして得られた11層の積層体を、1400℃、5時間焼結することにより傾斜機能材料を得た。

【0042】得られた傾斜機能材料の耐熱衝撃性を調べた結果、パワー密度2.87w/mm<sup>2</sup>では割れは発生しなかったが、パワー密度3.87w/mm<sup>2</sup>で割れが発生した。

【0043】〔実施例2〕実施例1と同様にしてスクリーン印刷法により積層体を得た後、1ton/cm<sup>2</sup>の圧力をかけながら1400℃、5時間焼結することにより傾斜機能材料を得た。

【0044】得られた傾斜機能材料の耐熱衝撃性を調べた結果、パワー密度2.87w/mm<sup>2</sup>および3.87w/mm<sup>2</sup>では割れは発生しなかったが、パワー密度4.87w/mm<sup>2</sup>で割れが発生した。

【0045】〔比較例1〕イソブチルメタクリレート99部、メタクリル酸1部、及びアゾイソブチロニトリル1.3部をブチルセロソルブ中にて80℃、10時間反応させた。得られたアクリル樹脂15部（固形分）に、 $Al_2O_3$ 100部を分散、混練し、ブチルセロソルブにて粘度を10000cpsに調整しペースト状物を得た。

【0046】次いで、得られたペースト状物をガラス板上に#200メッシュのスクリーン版により膜厚15μmにベタ印刷を行い、150℃で40分間乾燥し、フィルム状物を作成した。同じペースト状物を用いて重ね印刷、乾燥の操作を10回繰り返す、厚さ165μmの積層体を得た。

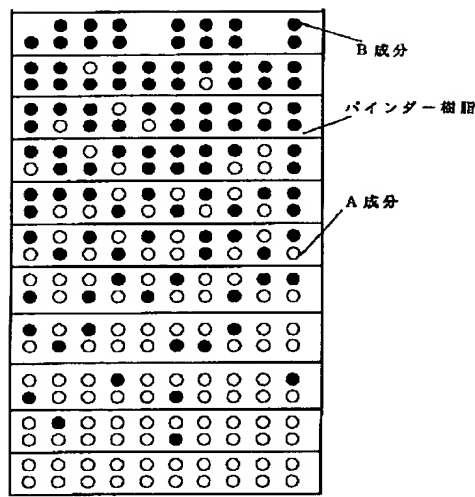
【0047】得られた積層体を1400℃、5時間焼結することにより、 $Al_2O_3$ 焼結体を得た。得られた $Al_2O_3$ 焼結体の熱衝撃性をスポット径およそ2mmで行ったところ、パワー密度2.87w/mm<sup>2</sup>で割れが発生した。

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の方法は、超耐熱材料である傾斜機能材料を任意の傾斜度合いで効率よく製造することができ、その工業的意義は著大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、傾斜機能材料の概念を示すための断面図である。

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 9 月 3 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 2 2】また、本発明を実施するに際しては、フィルム状物積層体を焼結するときに、高圧をかけるホットプレス法を用いることもできる。この方法を用いることにより、空孔率の低い焼結体を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/20		Z 8413-4 F		
31/04		7148-4 F		
C 0 8 K 3/22	K A E			